

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140279

(43)公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51)IntCl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

C 0 8 K 5/15

C 0 8 K 5/15

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-316401

(22)出願日

平成9年(1997)10月31日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 五十嵐 一郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 実松 徹司

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

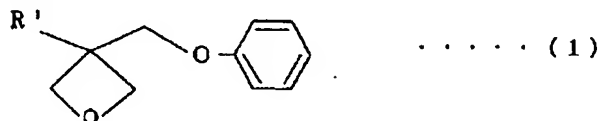
(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】低粘度で、かつ柔軟な硬化物を与える活性エネルギー線硬化型組成物の提供。

【解決手段】下記一般式(1)で表されるオキセタン化合物、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物及び光カチオン重合開始剤を含有してなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【化1】



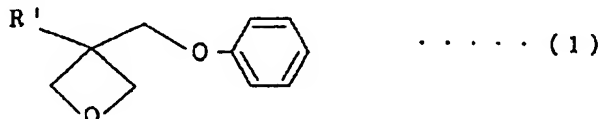
但し、式(1)において、R' はメチル基又はエチル基である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表されるオキセタン化合物、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物及び光カチオン重合開始剤を含有してなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【化1】



但し、式(1)において、R'はメチル基又はエチル基である。

【請求項2】分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が、芳香族エポキシ化合物である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低粘度で紫外線又は電子線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、かつ硬化物の強度と伸びに優れた活性エネルギー線硬化型組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化型組成物は、その速い硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業性、極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、紙、木材、プラスチック及び金属等のコーティングや、印刷用インキ等の種々の産業において、幅広く使用されてきている。従来この分野で使用されている代表的な化合物としては、(メタ)アクリレート系のオリゴマーが使用されている。

【0003】しかしながら、従来の(メタ)アクリレート系のオリゴマーを使用した組成物は、多くの場合に活性エネルギー線を照射した際の硬化性を向上させる目的で、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を含有する多官能(メタ)アクリレートを使用しているために、得られる硬化塗膜が硬く、伸び率の少ない場合が多かった。そのため硬化塗膜とした時に耐衝撃性が不足していたり、基材の曲げ等の加工に追従できずに塗膜の剥離や割れ等が生じる場合があった。従来、硬化塗膜の柔軟性を改善するために、硬化塗膜の伸び率に優れたウレタン(メタ)アクリレートを併用するケースが多いが、ウレタン(メタ)アクリレートは粘度が高いため塗工性に問題を有するものであり、配合系として用いた場合にも塗工性は不十分であった。又、硬化塗膜の柔軟性を改善するために、組成物に低分子量の単官能(メタ)アクリレートを配合する場合もあるが、この場合は得られる硬化塗膜の強度が低下して、塗膜が脆くなるという欠点があった。

【0004】又近年、(メタ)アクリレート以外の活性エネルギー線硬化型組成物として、光カチオン重合によ

2

り硬化する光カチオン重合系の組成物も検討されてきている。しかしながら、そこで使用される化合物は、その多くが1分子中に2個以上の反応性基を有する化合物のため、硬化物物性としては硬く伸びのない物が多く、柔軟性のある塗膜はこれまで得られていない。又、フェニルグリシジルエーテルのような単官能エポキシ化合物も使用される場合があるが、硬化性が非常に劣るものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低粘度で、かつこれまでにない柔軟な硬化物を与える活性エネルギー線硬化型組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、こうした現状に鑑み鋭意検討した結果、特定のオキセタン化合物とエポキシ化合物とを併用することが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。以下本発明を詳細に説明する。

【0007】

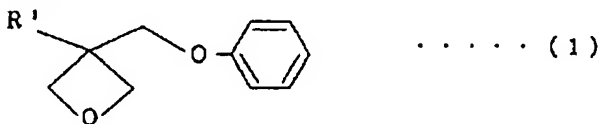
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。
○オキセタン化合物

本発明で使用するオキセタン化合物は、下記一般式

(1)で表される化合物(以下単にオキセタン化合物という)である。

【0008】

【化2】



【0009】但し、式(1)において、R'はメチル基又はエチル基である。

【0010】○分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物

分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(以下単にエポキシ化合物という)としては、モノマー及びそのオリゴマーのいずれも使用できる。当該化合物の具体例としては、従来公知の芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。尚、以下エポキシ化合物とは、モノマー又はそのオリゴマーを意味する。

【0011】芳香族エポキシ化合物として好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又

20

30

40

50

3

はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールF又はそのアルキレンオキシド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック又はそのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル及びクレゾールノボラック又はそのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド等が挙げられる。

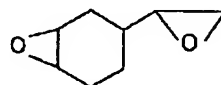
【0012】脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個のシクロヘキセン環又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等

4

の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキシド又はシクロペンテンオキシド含有化合物が好ましく、具体例としては、下記式(2)及び(3)で示される化合物等が挙げられる。

【0013】

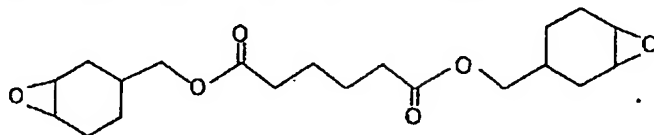
【化3】



..... (2)

【0014】

【化4】



..... (3)

【0015】脂肪族エポキシ化合物の好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキシド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソロビトール及びソルビタン等の脂肪族多価アルコール又はそれらのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド等が挙げられる。

【0016】硬化物の強度の面からエポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物が好ましい。

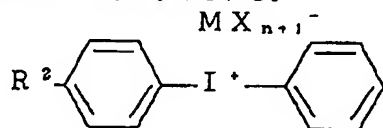
【0017】本発明では、エポキシ化合物の2種類以上を併用することができる。

【0018】○光カチオン重合開始剤

光カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物である。本発明の組成物で使用する光カチオン重合開始剤としては、種々の化合物を用いることができる。これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩及びトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光カチオン重合開始剤を以下に示す。

【0019】

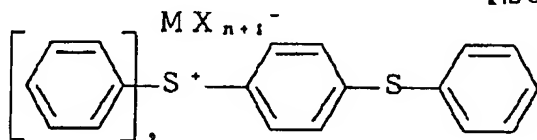
【化5】



..... (4)

【0020】

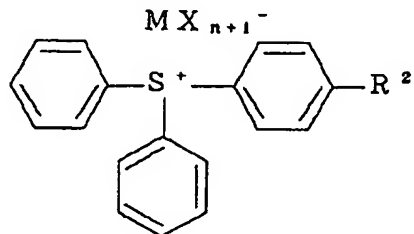
【化6】



..... (5)

【0021】

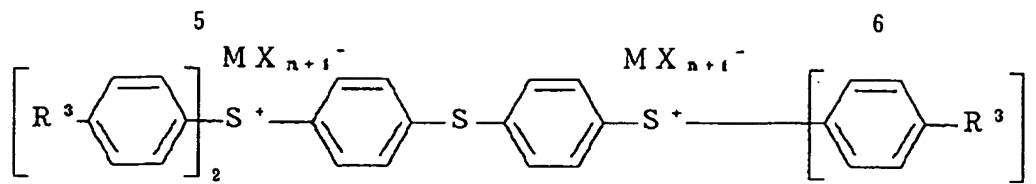
【化7】



..... (6)

【0022】

【化8】



... (7)

【0023】尚、上記各式において、 R^2 は水素、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 R^3 は水素、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは金属で好ましくはアンチモンであり、Xはハロゲン原子で好ましくはフッ素であり、nは金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は6である。

【0024】○含有割合

本発明の組成物において、オキセタン化合物及びエポキシ化合物の含有割合は、要求される組成物の粘度、硬化物の硬度等を配慮して決定すればよい。オキセタン化合物の好ましい含有割合としては、組成物中のオキセタン化合物及びエポキシ化合物の合計量100重量部に対して5～99重量部であり、より好ましくは30～95重量部である。オキセタン化合物の配合割合が5重量部に満たない場合は、硬化塗膜の柔軟性が不十分となり、他方99重量部を越える場合には硬化性が低下する場合がある。

【0025】光カチオン重合開始剤の好ましい含有割合は、オキセタン化合物及びエポキシ化合物の合計量に対して、0.1～20重量%の割合であり、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が不十分となり、一方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、硬化塗膜表面の平滑性が失われることがある。

【0026】○その他の成分

本発明の組成物には、上記必須成分の他、必要に応じて単官能エポキシ化合物、上記以外のオキセタン化合物、ビニルエーテル化合物のようなカチオン反応性化合物等や、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0027】本発明の組成物を可視光又は紫外線により硬化させる場合において、硬化性をより一層改良する目的で、光カチオン重合開始剤に加えて、光増感剤を配合することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリベロがアドバンスドインポリマーサイエンス (Adv. in Plymer Sci., 62, 1 (1984)) で開示している化合物を用いることが可能である。具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラ

ビン等がある。

【0028】○製造方法

10 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法としては、オキセタン化合物、エポキシ化合物及び光カチオン重合開始剤を常法に従い混合すればよい。

【0029】○使用方法

本発明の速硬化性の組成物は、可視光線、紫外線及び電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容易に硬化する。紫外線を照射する場合には、様々な光源を使用することができ、例えば水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステンハロゲン複写ランプ及び太陽からの照射光により硬化させることができる。紫外線を照射する場合には、基材に対する照射強度は、少なくとも0.01ワット平方センチであって、1～20秒以内に組成物の硬化を行い、硬化を例えば紙又は金属コーティングラインで連続的に行うことが好ましい。電子線により硬化させる場合には、通常300eV以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mrad～5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。本発明の組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリート及びセラミック等の基材に適用することができる。本発明の組成物の用途としては、例えば、木工用塗料、プラスチック用塗料、金属用塗料、紙用塗料、艶ニス、保護、装飾及び絶縁用コーティング、光ファイバー用塗料、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等が挙げられる。

【0030】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。尚、実施例及び比較例の中の部は特に断わりの無い限り重量部である。

【0031】○実施例1

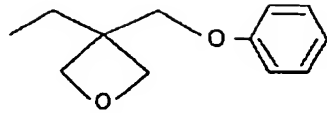
オキセタン化合物として下記化合物(A)75部、エポキシ化合物としてビスフェノールAのジグリシジルエーテル25部の混合物に、光カチオン重合開始剤としてユニオンカーバイド社製のCYRACUREUV1-6990を2部添加、混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。得られた組成物について、粘度、硬化物の引張強度及び伸び率を以下の方法に従い評価した。それらの結果を表2に示す。

【0032】

7

【化9】

化合物(A)



【0033】○評価方法

・粘度の測定

E型回転式粘度計を用いて、25℃にて測定した。

8

【0034】・引張強度、伸び率の測定

引張試験用の試験片は、得られた組成物を厚さ1mmでダンベル2号に合わせた型枠内に流し込み、PETフィルムで挟み込んだものを、60W/cmの高圧水銀灯でUV照射(3500mJ/cm²)して硬化させて作成した。引張試験は、JIS K 7113に従って行った。尚、引張速度は10mm/分で行った。

【0035】

【表1】

	材料化合物	硬化剤化合物	(M)アクリレート	光開始剤
実施例1	化合物(A) 90部	YD-128 10部	—	UVI-6990 2部
実施例2	化合物(A) 75部	YD-128 25部	—	UVI-6990 2部
実施例3	化合物(A) 75部	YDCN-704P 25部	—	UVI-6990 2部
比較例1	—	—	M-5700 75部 SP-1509 25部	Irg651 1部
比較例2	—	—	M-5700 85部 M-1310 15部	Irg651 1部
比較例3	—	EX-141 75部 YD-128 25部	—	UVI-6990 2部

【0036】尚、表1における略号は、以下の意味を示す。

- ・YD-128：ビスフェノールA型エポキシ化合物（東都化成製、分子量約380、2官能エポキシ化合物）
- ・YDCN-704P：クレゾールノボラック型エポキシ化合物（東都化成製、分子量約2000、多官能エポキシ化合物）
- ・M-5700：2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（東亜合成製）
- ・SP-1509：ビスフェノールA型エポキシアクリレート（昭和高分製）
- ・M-1310：ウレタンアクリレート（東亜合成製）
- ・EX-141：フェニルグリシジルエーテル（ナガセ化成製）
- ・UVI-6990：トリアリルスルホニウムのヘキサフルオロリン酸塩とプロピレンカーボネートの混合物（ユニオンカーバイド製）
- ・Irg651：ベンジルジメチルケタール（チバガイギー製）

【0037】

【表2】

	粘度 (mPa・s/25℃)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸び率 (%)
実施例1	23	95	210
実施例2	47	190	60
実施例3	200	195	65
比較例1	840	560	7
比較例2	1040	17	190
比較例3	17	未硬化	

【0038】○実施例2及び同3

50 オキセタン化合物及びエポキシ化合物の組成を表1に示

9

す様に変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を製造した。得られた組成物を実施例1と同様に評価した。それらの結果を表2に示す。

【0039】○比較例1～3

各成分を表1に示す様に変更した以外は、実施例1と同様にして組成物を製造した。得られた組成物を実施例1と同様に評価した。それらの結果を表2に示す。

【0040】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物

10

は、低粘度であり、かつ硬化物の柔軟性に優れるため、木工用塗料、プラスチック用塗料、金属用塗料、紙用塗料、艶ニス、保護、装飾及び絶縁用コーティング、光ファイバー用塗料、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等の種々の用途に使用することができ、産業界に与える影響は大である。